

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平1-259195

⑬ Int. Cl. 4

C 25 D 7/00  
 H 01 B 5/02  
 H 01 L 23/50  
 H 01 R 13/03

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)10月16日

H-7325-4K  
 A-7364-5G  
 D-7735-5F  
 A-8623-5E

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 銅または銅合金の錫被覆材料

⑮ 特願 昭63-85646

⑯ 出願 昭63(1988)4月7日

⑰ 発明者 副田 益光 山口県下関市宇部川端町1375-6  
 ⑱ 発明者 中嶋 辰紀 山口県豊浦郡菊川町大字橋崎29-2  
 ⑲ 発明者 石田 大海 福岡県豊前市大西1031-2  
 ⑳ 出願人 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号  
 ㉑ 代理人 弁理士 福森 久夫

明月 神田

## 1. 発明の名称

銅または銅合金の錫被覆材料

## 2. 特許請求の範囲

銅または銅合金の表面に、亜鉛を0.1~1.0% (重量%以下同じとする) 含有する亜鉛合金被覆層を0.1~5.0 μm 設けた後、錫被覆層を設けることを特徴とする耐ウィスカ性に優れた銅および銅合金の錫被覆材料。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、端子・コネクタ等の電子部品に使用される耐ウィスカ性に優れた銅または銅合金の錫被覆材料に関する。

## 〔従来の技術〕

端子・コネクタ等の電子部品では、多くの場合、銅合金材料の表面に被覆した錫または錫合金めっきにより、耐食性を付与して表面を保護し、良好なはんだ付性を維持している。

しかし、このような銅合金材料の錫または錫合

金被覆の表面には、ウィスカと呼ばれる錫単結晶からなる針状結晶が発生することが知られている。このウィスカは、通常太さ1~5 μmで、長さは最大数mmに達することもある。また、このウィスカは、特に光沢剤を添加した光沢錫めっきに発生し易い。

このような銅合金を電子部品に用いた場合、ウィスカの発生によって、回路中の端子間での短絡、絶縁不良、あるいはノイズの発生等の問題が生じていた。特に近年、電子部品が小型化、高密度化されるに従い、ウィスカの発生による短絡障害が大きな問題となってきた。

ウィスカ発生の原因は下記の通りである。

(1) ウィスカの発生し易い亜鉛やカドミウムめっきと同様に錫が低融点金属であり、比較的低温(200~100°C)で原子が移動して再結晶し易い。

(2) 光沢剤を添加した光沢錫めっきは、光沢剤が共存して内部応力が大きくなったり、あるいは、結晶粒子が小さいのでめっき皮膜中の格子欠

陥密度が極めて高いため内部歪みエネルギーが大きく、かつ、結晶粒界が多くて錫原子の短回路拡散の通路が多い。

(3) 錫めっき時に吸収された高圧の水素により、錫がめっき材の弱点部、すなわち、微細粒状の不純物等を含有した部分に発生し易い。

以上がウィスカ発生の原因として考えられるが、完全に原因を究明したとはいえないのが実状である。

一方、錫被覆層のウィスカの発生を防止する方法として、従来より下記の方法が提案されてい

る。

①錫めっき後、150～180℃の温度において1～3時間過熱処理する方法。

②錫めっき後、真空中で電子線を照射する方法  
(特公昭55-31196号公報)。

③錫めっき後、陽極酸化皮膜を形成する方法  
(特開昭52-53734号公報)。

④錫と鉛やニッケル、銅、亜鉛を共析、すなわち、合金めっきをする方法。

⑤超音波エネルギーを与えてめっき時の水素吸収を軽減する方法。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、以上のウィスカ発生防止方法は、長尺の線、条を連続的に処理する場合には種々の課題を有している。

①の方法は、加熱処理に長時間を有するため、連続処理が困難であり、かつ、光沢剤を添加した光沢めっきでは変色、火ぶくれ、亀裂等のめっき欠陥が生じる恐れがある。

②の方法は、真空中に保持しなければならないために、連続処理に不向きであり、また、照射装置や真空処理装置が高価で処理コストが高くなる。

③の方法は、連続処理に適するが、ブリ錫めっきのようにめっき後に加工を行うことは加工時に酸化皮膜が破壊される恐れがある。

④の方法は、めっき浴の品質管理が困難であり、また、めっきの耐食性、はんだ付け性および電気特性等のめっき性能面に疑問があり、また成

型加工時に発生するスクラップの再利用がしにくいため。

⑤の方法は、ウィスカの発生、成長がめっき時の水素吸収によってのみ支配されるのであれば効果は期待できるが、少なくともウィスカの成長については、添加剤、めっき浴、めっき条件等の他の要因が多く関与していると考えられるので万全ではない。

一方、錫被覆層の下地として亜鉛または亜鉛合金めっき等の被覆層を設ける方法については、例えば、特開昭60-169589号公報に、リン含有銅合金基材上に、厚さ0.1μm以上の亜鉛または亜鉛合金中間層を介して錫または錫合金被覆層を設ける方法が提案されているが、これははんだの耐熱剝離性の改善を目的としたもので、ウィスカの発生防止に関してはなんら考慮されていない。一般に、錫のウィスカ成長に対する亜鉛は有害とされており、例えば日本電子材料技術協会・接合技術委員会の第19回接合委員会資料(1973年1月25日発行)に記載のように、

亜鉛または黄銅上に直接錫めっきを施した場合にウィスカの成長は最も急速である。したがって、端子・コネクタ等の電子部品に亜鉛を含む銅合金、例えば、黄銅等を使用する場合は必ず銅等の下地めっきを施しているのが現状である。

本発明は、以上説明した従来技術の課題を解決して、耐ウィスカ性に優れた銅および銅合金の錫被覆材料を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

本発明は、銅または銅合金の表面に、亜鉛を0.1～1.0% (重量%以下同じとする) 含有する亜鉛合金被覆層を0.1～5.0μm設けた後、錫被覆層を設けることを特徴とする耐ウィスカ性に優れた銅および銅合金の錫被覆材料に要旨が存在する。

【作用】

本発明者等は、従来、錫のウィスカ成長に最も有害とされていた亜鉛が、錫被覆層の中で非常に早く拡散して表面に移動すること、および表面に拡散した亜鉛が錫よりも優先酸化されて酸化皮膜

を形成し易いことに着目し、銅合金の表面に下地層として亞鉛を0.1～10%含有する亞鉛合金被覆層を、厚さ0.1～5.0μm形成する。この亞鉛合金被覆層の形成方法は、銅あるいは銅合金の表面に常法による前処理【アルカリ脱脂→電解脱脂→酸洗】を施した後、亞鉛合金被覆層を形成する。亞鉛合金被覆層には、Cu-Zn, Sn-Zn, Ni-Zn, Ni-Co-Zn, Cd-Zn, およびFe-Zn系合金が用いられる。また、被覆方法は、前記処理の後に、溶融めっき、電気めっき、蒸着等の方法により被覆する。

なお、亞鉛合金被覆層の亞鉛含有量を0.1～10%としたのは、亞鉛含有量が0.1%未満では被覆層の厚みを厚くしても、ウイスカ発生の抑制効果が小さく本発明の目的が達成できないからであり、また、亞鉛含有量が10%を越えると被

覆層の厚みを薄くしても、逆にウイスカの成長が促進されたり、はんだ付が低下したりするからである。また、亞鉛合金被覆層の厚みを0.1～5.0μmとしたのは、被覆層の厚みが0.1μm未満では均一な被覆層が形成されないために、ウイスカが発生の抑制効果が小さくからであり、また、被覆層の厚みが5μmを越えても耐ウイスカ性を大幅に改善することではなく、厚みを必要以上に厚くするとコストが高くなるからである。

次に、本発明では上記亞鉛合金被覆層の表面に錫被覆層を形成する。錫被覆層は、耐食性、はんだ付性を良好にするものである。この錫被覆層の形成は溶融めっき、電気めっき、リフローめっき、蒸着等のいずれの方法によってもよい。なお、錫被覆層の厚さは、1.0～3.0μmが好ましい。

なお、本発明のウイスカ抑制効果は、現時点では明確化するに至ってないが、実験結果によると、錫被覆層の内部応力の上昇が小さく、かつ錫被覆層の表面が徐々に酸化されて表面エネルギーが低下し、内部応力の高い錫被覆層の内部から錫原子が表面へ移動しようとする。また、錫原子も錫被覆層に徐々に拡散し、Cu, Sn, Cu, Sn等の金属間化合物を形成する。この2つの作用により錫被覆層の内部応力の上昇と錫原子の表面への移動が促進され、錫被覆層の欠陥部や疵部分あるいは表面の酸化物層の弱点部から錫原子が押出される。さらに、表面酸化および金属間化合物の成長に伴う内部応力の継続的な上昇によりウイスカが成長する。

前述したように、10%以上の亞鉛を含有する亞鉛合金被覆層を設けると、亞鉛原子の移動が極めて早く、かつ多量に拡散して表面に厚い酸化物を形成する。この拡散によって錫被覆層の内部応力が上昇し、ウイスカの発生が著しくなるものと考えられる。

しかしながら、10%未満の亞鉛含有被覆層を設けた場合は、亞鉛の拡散量は小さく、そのため

錫被覆層の内部応力の上昇が小さく、かつ錫被覆層を設けた錫被覆層は、Cu, Sn等の金属間化合物の形成が極めて少ないという特徴があり、この相乗効果によってウイスカの発生が抑制されるものと推定される。

#### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

第1表に示す組成の供試材(厚さ0.3mm, 幅50mm, 長さ100mm)を常法により前処理【アルカリ脱脂→電解脱脂→酸洗】を行った。次に、第2表に示す条件でCu, Cu-Zn下地めっきを施した後、水洗した。最後に、第3表に示す条件で光沢錫めっきを行って試料を作成した。

上記試料に対して耐ウイスカ性についての試験を行った。すなわち、第1図に示すような内幅9.4mmの断面形状の治具1内に試料2を取り付け、試料2に圧縮応力を負荷させ、室内に設置した。ウイスカ測定は、圧縮応力面の第1図Bに

示す部分（面積 20 mm × 50 mm）の範囲内に発生するウィスカを実体顕微鏡により観察した。

第4表に試験結果を示す。第4表において、試料No. 1～No. 8は本発明実施例である。それぞれのZn含有量は0.1～10%の範囲であり、厚さも0.1～5.0 μmと本発明条件を満足しており、試料No. 6において1年後若干のウィスカの発生が見られたものの、その他の試料ではウィスカの発生はなかった。

試料No. 9～No. 13は比較例である。Znは全く含有しておらず、1ヶ月後にすでにウィスカの発生が見られ、1年後には長さ1mmにも達していた。

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の銅あるいは銅合金の錫被覆材料は、耐ウィスカ性が極めて優れており、端子、コネクタやリードフレームなどの電子部品として好適である。

第1表

| 合<br>金<br>No | 成分(重量%) |     |      |    |
|--------------|---------|-----|------|----|
|              | Sn      | Fe  | P    | Cu |
| 1            | 2       | 0.1 | 0.03 | 残部 |
| 2            | 4.2     | ..  | 0.10 | 残部 |

第2表

| No                  | めっき浴組成  |         |        | 浴温(℃) | 电流密度(A/dm <sup>2</sup> ) | Zn含有量(重量%) | めっき厚(μm)  |
|---------------------|---------|---------|--------|-------|--------------------------|------------|-----------|
|                     | CuCN    | NaCN    | NaOH   |       |                          |            |           |
| A                   | 120 g/l | 120 g/l | 70 g/l | 80    | 7                        | 1.0        | 1.0       |
| ZnO                 | 1 g/l   | 1 g/l   | 1 g/l  |       |                          |            |           |
| B                   | 105 g/l | 130 g/l | 70 g/l | 80    | 10                       | 5.2        | 0.1, 0.5, |
| ZnO                 | 8 g/l   | 8 g/l   | 8 g/l  |       |                          |            | 1.0, 5    |
| C                   | 105 g/l | 150 g/l | 10 g/l | 60    | 10                       | 10.0       | 1.0       |
| Zn(CN) <sub>2</sub> | 20 g/l  | NaOH    | 10 g/l |       |                          |            |           |

第3表

| 組成         | 錫めっき                  |                                |                 | 条件 |
|------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------|----|
|            | SnSO <sub>4</sub>     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Cl <sub>2</sub> |    |
| クレゾールスルホン酸 | 40 g/l                | 100 g/l                        | 50 g/l          |    |
| ホルマリン      | 30 g/l                | 50 g/l                         | 50 g/l          |    |
| 分散剤        | 5 mΩ/l                | 20 g/l                         | 20 g/l          |    |
| 光沢剤        | 20 g/l                | 10 mΩ/l                        | 10 mΩ/l         |    |
| 液温         | 20℃                   |                                |                 |    |
| 電流密度       | 2.5 A/dm <sup>2</sup> |                                |                 |    |
| めっき厚       | 1.5 μm                |                                |                 |    |

第4表

| 試<br>料<br>No | 合<br>金<br>No | Zn合金層(下地めっき) |                |              |                    |                      |                             |
|--------------|--------------|--------------|----------------|--------------|--------------------|----------------------|-----------------------------|
|              |              | めっき浴<br>No.  | Zn含有量<br>(重量%) | めっき厚<br>(μm) | 光沢錫<br>めっき<br>(μm) | 耐ウィスカ性               |                             |
|              |              |              |                |              |                    | 1ヶ月後                 | 1年後                         |
| 実<br>施<br>例  | 1            | C            | 1.0            | 1.0          | 1.2                | ウィスカ発生なし             | ウィスカ発生なし                    |
|              | 2            | B            | 5.2            | 5.0          | 1.2                | 〃                    | 〃                           |
|              | 3            | B            | 5.2            | 1.0          | 1.2                | 〃                    | 〃                           |
|              | 4            | B            | 5.2            | 0.5          | 1.2                | 〃                    | 〃                           |
|              | 5            | B            | 5.2            | 0.1          | 1.2                | 〃                    | 〃                           |
|              | 6            | D            | 0.1            | 1.0          | 1.2                | 〃                    | ノジュール発生<br>ウィスカ 50 μm<br>以下 |
| 比<br>較<br>例  | 7            | A            | 7.0            | 1.0          | 1.2                | ウィスカ発生なし             | ウィスカ発生なし                    |
|              | 8            | B            | 5.2            | 1.0          | 1.2                | 〃                    | 〃                           |
|              | 9            | E            | 0              | 1.0          | 1.2                | ウィスカ発生大<br>長さ 500 μm | ウィスカ発生大<br>長さ 1000 μm       |
|              | 10           | E            | 0              | 5.0          | 1.2                | 〃                    | 〃                           |
|              | 11           | E            | 0              | 1.0          | 1.2                | 〃                    | 〃                           |
|              | 12           | E            | 0              | 1.0          | ...                | ...                  | ...                         |
|              | 13           | E            | 0              | 5.0          | 1.2                | ウィスカ発生大<br>長さ 500 μm | ウィスカ発生大<br>長さ 1000 μm       |

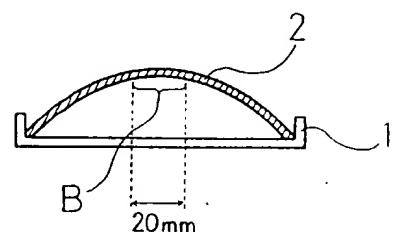
1.3

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は試料に圧縮応力を負荷させるための治具の概略断面図である。

1…治具、2…試料。

第1図



PTO 06-3295

Japanese Kokai Patent Application  
No. Hei 1[1989]-259195

**TIN-COATING MATERIAL FOR COPPER OR COPPER ALLOY**

Masumitsu Soeda et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
WASHINGTON, D.C. MARCH 2006  
TRANSLATED BY THE MCELROY TRANSLATION COMPANY

09/887,827

JAPANESE PATENT OFFICE (JP)  
 PATENT JOURNAL (A)  
 KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 1[1989]-259195

Int. Cl.<sup>4</sup>:

C 25 D 7/00  
 H 01 B 5/02  
 H 01 L 23/50  
 H 01 R 13/03

Sequence Nos. for Office Use:

H-7325-4K  
 A-7364-5G  
 D-7735-5F  
 A-8623-5E

Filing No.:

Sho 63[1988]-85646

Filing Date:

April 7, 1988

Publication Date:

October 16, 1989

No. of Claims:

1 (Total of 6 pages)

Examination Request:

Not filed

**TIN-COATING MATERIAL FOR COPPER OR COPPER ALLOY**

[Do matawa do gokin no suzu hifuku zairyō]

Inventors:

Masumitsu Soeda et al.

Applicant:

Kobe Steel Co., Ltd/

Claim

A tin-coating material for copper and copper alloys with excellent whisker resistance characterized by the fact that a tin-coating layer is provided after a zinc alloy coating layer containing zinc at 0.1-10% (wt%, the same hereafter) has been provided at 0.1-5.0  $\mu\text{m}$  on the surface of copper or a copper alloy.

## Detailed explanation of the invention

### Industrial application field

The present invention relates to a tin-coating material for copper and copper alloys with excellent whisker resistance for use in terminals, connectors or other electronic parts.

### Prior art

For terminals, connectors or other electronic parts, in many cases, by means of tin or tin alloy plating for coating on the surface of a copper alloy material, a corrosion resistance is rendered to protect the surface and to maintain good soldering characteristics.

However, it has been known that needle-shaped crystals consisting of tin single crystals called whiskers are formed on the surface of the tin or tin alloy coating of such a copper alloy material. This whisker generally has a size of 1-5  $\mu\text{m}$  and its length may reach a maximum of a few millimeters. Furthermore, this whisker readily occurs especially in glossy tin plating with the addition of a glossy agent.

In the case of using such a copper alloy in electronic parts, owing to the formation of whiskers, short-circuiting between terminals in the circuits, poor insulation, noise and other problems have occurred. In particular, in recent years, with the miniaturization and high densification of electronic parts, short-circuiting due to the formation of whiskers has been a major problem. The causes for the formation of whiskers are as following:

- (1) In the same manner as plating with zinc or cadmium that readily undergoes the formation of whiskers, tin is a low melting point metal, its atoms move at a relatively low temperature (200-100°C), and recrystallization occurs easily.
- (2) For a glossy tin plating with the addition of a glossy agent, the internal stress is increased by presence of the glossy agent, or the lattice defect density in the plating film is extremely high due to small crystal particles. Therefore, the internal strain energy is high, crystal grain boundaries are numerous and passages for short circuit diffusion of tin atoms are numerous.
- (3) Owing to the high-pressure hydrogen occlusion during tin plating, tin readily appears in the weak point portion of the plating material, that is, the portion containing microfine granular impurities etc.

Although the above described are considered to be the causes of whisker formation, the actual situation is that the causes have not been completely clarified.

On the other hand, as methods for the prevention of the formation of whiskers of the tin coating layer, the following methods have been proposed conventionally.

- (1) A method for superheating treatment at a temperature of 150-180°C for 1-3 h after the tin plating.

- (2) A method for the irradiation of electron beams in vacuum after the tin plating (Japanese Kokoku Patent No. Sho 55[1980]-31196).
- (3) A method for the formation of an anodic oxide film after the tin plating (Japanese Kokai Patent Application No. Sho 52[1977]-53734).
- (4) A method for a eutectoid of tin with lead, nickel, copper or zinc, that is, for alloy plating.
- (5) A method for the alleviation of hydrogen occlusion during plating by providing ultrasonic energy.

#### Problems to be solved by the invention

However, the methods for the prevention of whisker formation described previously have a variety of problems in the case of the continuous treatment of long lines or stripes.

In method (1), since a long period of time is used in the heating treatment, continuous treatment is difficult. Furthermore, for glossy plating with the addition of a glossy agent, there is a possibility of the occurrence of discoloration, heat swelling, cracking or other plating defects.

In method (2), since a vacuum must be maintained, it is unsuitable for continuous treatment. Furthermore, the irradiation apparatus or the vacuum treating apparatus has a high cost and the treating cost is increased.

Method (3) is suitable for continuous treatment. However, in processing after plating like pre tin plating, there is a possibility that the oxide film may be destroyed during processing.

In method (4), quality control of the plating bath is difficult. Furthermore, there are questions about the corrosion resistance, soldering characteristics, electrical characteristics of the plating and other plating performance aspects. Moreover, it is difficult to re-utilize scrap generated during the molding processing.

In method (5), if the formation and the growth of the whiskers are dominated only by hydrogen occlusion during plating, effectiveness can be expected. However, at least in regard to the growth of whiskers, it is considered to be related to additives, the plating bath, the plating conditions and many other major factors, and the method is not perfect.

On the other hand, in regard to the method for providing a coating layer of zinc or zinc alloy plating as the base of the tin coating layer, for example, in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 60[1985]-169589, a method has been proposed for providing a tin or tin alloy coating layer via a zinc or zinc alloy intermediate layer with a thickness of more than 0.1  $\mu\text{m}$  on top of a phosphorus-containing copper alloy base material. However, this is for the purpose of improving the thermal spalling resistance of the solder. In regard to the prevention of whisker formation, no consideration has been given at all. In general, zinc is considered harmful with respect to whisker growth of tin. For example, according to the description of the 19th

Junction Committee Data (issued on January 25, 1973) of the Junction Technology Committee of the Japanese Electronic Material Technology Association, the growth of whiskers is very rapid when tin plating is directly implemented on zinc or brass. Therefore, in the case of using a copper alloy containing zinc, for example, brass or the like, on terminals, connectors or other electronic parts, the current situation is to necessarily carry out base plating of copper or the like.

In order to solve the conventional technical problems explained above, the present invention provides a tin-coating material for copper and copper alloys with excellent whisker resistance.

#### Means to solve the problems

The essence of the present invention is a tin-coating material for copper and copper alloys with excellent whisker resistance characterized by the fact that a tin-coating layer is provided after a zinc alloy coating layer containing zinc at 0.1-10% (wt%, the same hereafter) has been provided at 0.1-5.0  $\mu\text{m}$  on the surface of the copper or copper alloy.

#### Operations of the invention

The present inventors have considered the facts that zinc that is considered conventionally to be very harmful to the whisker formation of tin diffuses very rapidly inside the tin-coating layer and moves to the surface, and that the zinc diffusing to the surface is more preferentially oxidized than tin to form an oxide film more easily. As a result of spirited accumulation of research, the present invention has been accomplished.

In the present invention, as a base layer on the surface of copper or a copper alloy, a zinc alloy coating layer containing zinc at 0.1-10% is formed at a thickness of 0.1-5.0  $\mu\text{m}$ . As a method for the formation of this zinc alloy coating layer, after implementation of a pretreatment (alkali degreasing  $\rightarrow$  electrolytic degreasing  $\rightarrow$  acid washing) on the surface of the copper or copper alloy by an ordinary method, a zinc alloy coating layer is formed. In the zinc alloy coating layer, Cu-Zn, Sn-Zn, Ni-Zn, Ni-Co-Zn, Cd-Zn, and Fe-Zn type alloys can be used without special restriction. However, Cu-Zn can be used appropriately. Furthermore, as the coating method, after the treatment mentioned previously, coating is to be carried out by melt plating, electroplating, vapor deposition or other methods.

The zinc content of the zinc alloy coating layer is set at 0.1-10% because if the zinc content is less than 0.1%, even if the thickness of the coating layer is increased, the inhibition effect of the whisker formation is small and the objective of the present invention cannot be achieved. Furthermore, if the zinc content is more than 10%, even if the thickness of the coating layer is decreased, the growth of whiskers is promoted and the soldering is adversely affected. Moreover, the thickness of the zinc alloy coating layer is set at 0.1-5.0  $\mu\text{m}$  because if the

thickness of the coating layer is less than  $0.1 \mu\text{m}$ , a uniform coating layer cannot be formed and the inhibition effect whisker formation is small. Furthermore, if the thickness of the coating layer is more than  $5 \mu\text{m}$ , the whisker resistance is not improved to a large extent. If the thickness is increased beyond what is required, the cost will increase.

Next, on the surface of the zinc alloy coating layer described previously, a tin coating layer is formed. The tin coating layer is a material for the improvement of corrosion resistance and soldering characteristics. The formation of this tin coating layer can be achieved by any of melt plating, electroplating, reflow plating, vapor deposition or other methods. It is preferable that the thickness of the tin coating layer be  $1.0\text{-}3.0 \mu\text{m}$ .

The mechanism of whisker inhibition effect of the present invention has not been clarified at this moment. However, it is believed to be due to the following.

For a copper alloy material coated with tin, the tin surface is gradually oxidized with the elapse of time and the surface energy is decreased. Tin atoms move from inside the tin coating layer with a high internal stress to the surface. Furthermore, copper atoms also diffuse slowly to the tin coating layer to form  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  or other intermetallic compounds. By these two actions, the increase in the internal stress of the tin coating layer and the movement of tin atoms to the surface are promoted. The tin atoms are pushed out of defect sections or scratched portions of the tin coating layer or weak point portion of the oxide layer on the surface. Furthermore, with the continuous increase in internal stress with surface oxidation and the growth of intermetallic compounds, whiskers are grown.

As described previously, if a zinc alloy coating containing more than 10% zinc is provided, the movement of zinc atoms is extremely fast, they diffuse in a large quantity and a thick oxide is formed on the surface. It is believed that, with this diffusion, the internal stress of the tin coating layer is increased and the formation of whiskers is pronounced.

However, in the case of the provision of a coating layer containing zinc at less than 10%, the amount of diffusion of zinc is small. As a result, the increase in the internal stress of the tin coating layer is small. Furthermore, the present invention is characterized by the fact that, for a tin coating layer provided with a zinc alloy coating layer, the formation of  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  or other intermetallic compounds is extremely small. It is inferred that the formation of whiskers is inhibited by this synergistic effect.

### Application examples

The present invention will be explained specifically by giving application examples in the following.

A test sample (thickness 0.3 mm, width 50 mm and length 100 mm) of the composition shown in Table 1 was subjected to pretreatment (alkali degreasing  $\rightarrow$  electrolytic degreasing  $\rightarrow$

acid washing) by an ordinary method. Next, after the implementation of Cu or Cu-Zn base plating under the conditions shown in Table 2, the sample was washed with water. Finally, glossy tin plating was carried out under the conditions shown in Table 3 to prepare the sample.

Testing was carried out in regard to whisker resistance with respect to the sample described previously. In other words, sample (2) was installed inside a tool (1) with an internal width of 94 mm and a cross-sectional shape as shown in Figure 1. A compressive stress was loaded on the sample (2). The sample was placed indoors. Whiskers formed in the portion (area 20 mm x 50 mm) shown by B in Figure 1 on the compressive stress side were observed with a microscope.

The test results are shown in Table 4. In Table 4, Sample Nos. 1 through No. 8 are application examples of the present invention. Their Zn contents were in the range of 0.1-10% and their thickness was 0.1-5.0  $\mu\text{m}$ , satisfying the conditions of the present invention. For Sample No. 6, the formation of some whiskers was observed after one year. For the other samples, there was no formation of whiskers.

Sample Nos. 9 through No. 13 are comparative examples. No Zn was contained in them. After one month, the formation of whiskers was already observed. They reached a length of 1 mm after one year.

#### Effect of the invention

As explained above, the tin coating material for copper or copper alloy of the present invention is extremely good in whisker resistance, and is appropriate for terminals, connectors, lead frames and other electronic parts.

| 合<br>金<br>No | 成分 (重量%) |     |      |    | 3 |
|--------------|----------|-----|------|----|---|
|              | Sn       | Fe  | P    | Cu |   |
| 1            | 2        | 0.1 | 0.03 | 残部 |   |
| 2            | 4.1      | ... | 0.10 | 残部 |   |

Table 1

Key: 1 Alloy No.  
2 Composition (wt%)  
3 Balance

Table 2

| No | ①<br>めっき浴組成                                                                                                                                         | ②<br>浴 温<br>(℃) | ③<br>電流密度<br>(A/dm <sup>2</sup> ) | ④<br>Zn含有量<br>(重量%)        | ⑤<br>めっき厚<br>(μm) |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|----------------------------|-------------------|
| A  | CuCN 120 g/l<br>ZnO 1 g/l                                                                                                                           | 80              | 7                                 | 1.0                        | 1.0               |
| B  | CuCN 105 g/l<br>ZnO 8 g/l                                                                                                                           | 80              | 10                                | 5.7<br>0.1, 0.5,<br>1.0, 5 |                   |
| C  | CuCN 105 g/l<br>Zn(CN) <sub>2</sub> 20 g/l                                                                                                          | 80              | 10                                | 10.0                       | 1.0               |
| D  | CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O 50 g/l<br>K <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 165 g/l<br>ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O 1 g/l | 50              | 5                                 | 0.1                        | 1.0               |
| E  | CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O 50 g/l<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50 g/l                                                               | 20              | 4                                 | 0                          | 1.0, 5.0          |

Key: 1 Plating bath composition  
 2 Temperature  
 3 Current density  
 4 Zn content (wt%)  
 5 Plating thickness

Table 3

|         | ①<br>錫めっき                                                                                                                                     |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1<br>組成 | SnSO <sub>4</sub> 40 g/l<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ③ 100 g/l<br>クレゾールスルファン酸 30 g/l<br>ホルマリン ④ 5 ml/l<br>分散剤 ⑤ 20 g/l<br>光沢剤 ⑥ 10 ml/l |
| 7<br>条件 | 液 温 ⑧ 20 ℃<br>電流密度 ⑨ 2.5 A/dm <sup>2</sup><br>めっき厚 ⑩ 1.5 μm                                                                                   |

Key: 1 Tin plating  
 2 Composition  
 3 Cresol sulfonate  
 4 Formalin  
 5 Dispersing agent  
 6 Glossy agent

7      Conditions  
8      Temperature  
9      Current density  
10     Plating thickness

Table 4

| 試験<br>料<br>No. | 合<br>金<br>組<br>合 | 3 Zn 合金層(下地めっき) |                 |              |                   |    |                                                   |                                                    |                               |
|----------------|------------------|-----------------|-----------------|--------------|-------------------|----|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------|
|                |                  | めっき浴<br>No.     | Zn 含有量<br>(重量%) | めっき厚<br>(μm) | 光沢<br>めっき<br>(μm) | 7  | 8 電<br>耐<br>ウ<br>ス<br>カ<br>性                      | 9<br>1ヶ月後                                          | 10<br>1年後                     |
| 実<br>施<br>例    | 1 1              | C               | 1.0             | 1.0          | 1.2               | 12 | ウ<br>ス<br>カ<br>発<br>生<br>な<br>し                   | ウ<br>ス<br>カ<br>発<br>生<br>な<br>し                    |                               |
|                | 2 1              | B               | 5.2             | 5.0          | 1.2               | 12 | 〃                                                 | 12                                                 | 〃                             |
|                | 3 1              | B               | 5.2             | 1.0          | 1.2               | 12 | 〃                                                 | 12                                                 | 〃                             |
|                | 4 1              | B               | 5.2             | 0.5          | 1.2               | 12 | 〃                                                 | 〃                                                  | 〃                             |
|                | 5 1              | B               | 5.2             | 0.1          | 1.2               | 13 | 〃                                                 | 13                                                 | ニュール発生                        |
|                | 6 1              | D               | 0.1             | 1.0          | 1.2               | 15 | ウ<br>ス<br>カ<br>50<br>μm<br>以下                     | 15                                                 | ウ<br>ス<br>カ<br>50<br>μm<br>以下 |
| 比較的            | 7 2              | A               | 7.0             | 1.0          | 1.2               | 12 | ウ<br>ス<br>カ<br>発<br>生<br>な<br>し                   | ウ<br>ス<br>カ<br>発<br>生<br>な<br>し                    |                               |
|                | 8 2              | B               | 5.2             | 1.0          | 1.2               | 12 | 〃                                                 | 12                                                 | 〃                             |
| 14             | 9 1              | E               | 0               | 1.0          | 1.2               | 15 | ウ<br>ス<br>カ<br>発<br>生<br>大<br>長<br>さ<br>500<br>μm | ウ<br>ス<br>カ<br>発<br>生<br>大<br>長<br>さ<br>1000<br>μm |                               |
|                | 10 1             | E               | 0               | 5.0          | 1.2               | 16 | 〃                                                 | 16                                                 | 〃                             |
|                | 11 2             | E               | 0               | 1.0          | 1.2               | 16 | 〃                                                 | 16                                                 | 〃                             |
|                | 12 2             | E               | 0               | 1.0          | 1.2               | 16 | 〃                                                 | 16                                                 | 〃                             |
|                | 13 2             | E               | 0               | 5.0          | 1.2               | 15 | ウ<br>ス<br>カ<br>発<br>生<br>大<br>長<br>さ<br>500<br>μm | ウ<br>ス<br>カ<br>発<br>生<br>大<br>長<br>さ<br>1000<br>μm |                               |

|      |    |                                                         |
|------|----|---------------------------------------------------------|
| Key: | 1  | Sample No.                                              |
|      | 2  | Alloy No.                                               |
|      | 3  | Zn alloy layer (base plating)                           |
|      | 4  | Plating bath No.                                        |
|      | 5  | Zn content (wt%)                                        |
|      | 6  | Plating thickness                                       |
|      | 7  | Glossy tin plating                                      |
|      | 8  | Whisker resistance                                      |
|      | 9  | After one month                                         |
|      | 10 | After one year                                          |
|      | 11 | Application Example                                     |
|      | 12 | No whisker formation                                    |
|      | 13 | Residual formation, whiskers less than 50 $\mu\text{m}$ |
|      | 14 | Comparative Example                                     |
|      | 15 | Large whisker formation, length 500 $\mu\text{m}$       |

16 Large whisker formation, length 1000  $\mu\text{m}$ Brief description of the figure

Figure 1 is a schematic cross-sectional diagram of a tool for loading a compressive stress on a sample.

- 1 Tool
- 2 Sample.

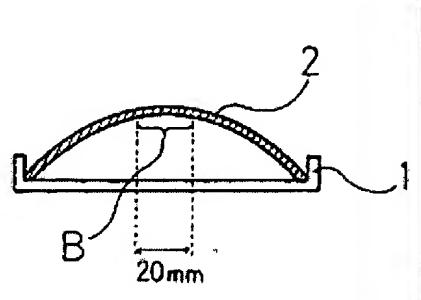


Figure 1